

# VU Research Portal

## Public supply well fields as a valuable groundwater quality monitoring network

Mendizabal, I.

2011

### **document version**

Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link to publication in VU Research Portal](#)

### **citation for published version (APA)**

Mendizabal, I. (2011). *Public supply well fields as a valuable groundwater quality monitoring network*. [PhD-Thesis - Research and graduation internal, Vrije Universiteit Amsterdam].

### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

### **E-mail address:**

[vuresearchportal.ub@vu.nl](mailto:vuresearchportal.ub@vu.nl)

## Samenvatting

Grondwater is een zeer waardevolle, betrouwbare bron voor drinkwaterbereiding, maar blijkt langzamerhand steeds kwetsbaarder voor menselijke beïnvloeding via overexploitatie en een veelvoud aan kwaliteitsbedreigende activiteiten. In veel landen zijn enkele decennia geleden ter bewaking en bescherming van de drinkwaterbronnen nationale grondwaterkwaliteitsmeetnetten ingericht en beheerd. Specifieke doelen van die meetnetten zijn: het vaststellen van de actuele grondwaterkwaliteit, identificatie van trends in grondwaterkwaliteit, en bepaling van de regionale natuurlijke achtergrondconcentraties in grondwater. Het eerste doel wordt meestal eenvoudig gehaald met een dergelijk meetnet, maar de resulterende tijdreeksen zijn dikwijls te kort om de andere twee doelen te bereiken.

Een meetnet dat in de meeste landen beschikbaar is en de drie doelen tegelijk kan dienen, dankzij een goede ruimtelijke spreiding en lange tijdreeksen, is het meetnet van puttenvelden voor de openbare drinkwatervoorziening. Deze puttenvelden worden namelijk regelmatig bemonsterd als onderdeel van de nationale drinkwaterkwaliteitsbewaking. Het meetnet dat in Nederland sinds 1898 operationeel is, wordt in dit proefschrift gebruikt om o.a. bovengenoemde drie doelen te adresseren. De hydrochemische status quo en trendmatige ontwikkelingen van grondwater voor drinkwaterproductie kunnen eerst vastgesteld worden voor afzonderlijke puttenvelden en vervolgens opgeschaald worden naar het niveau van een grondwaterlichaam op nationale schaal.

Voorliggend promotie-onderzoek is vooral gebaseerd op: (1) een eigen in 2008 uitgevoerde meetcampagne van 241 puttenvelden, met zeer uitvoerige anorganische analyse op hoofdbestanddelen, vele sporenelementen en enkele natuurlijke isotopen; en (2) een database met historische kwaliteitsgegevens van alle ruwe wateren van Nederlandse winningen (grotendeels puttenvelden, doch ook innamepunten oppervlaktewater en oppervlaktewater uit spaarbekkens) in de periode 1898-2008.

### **Hoofdstuk 2: Richtlijnen voor interpretatie van hydrochemische data van puttenvelden.**

Puttenvelden vormen een zeer waardevol meetnet grondwaterkwaliteit, omdat zij kunnen bogen op o.a. (i) uniek lange tijdreeksen van kwaliteitsgegevens van het ruwe water (startend in 1898); (ii) een zeer breed analysespakket; en (iii) representativiteit voor een zeer groot volume grondwater, waarvan zelfs de opgepompte hoeveelheid geregistreerd is.

Er zijn echter ook belangrijke complicaties in de beoordeling (ook van belang voor de KRW) die in deze publicatie zijn vertaald in richtlijnen. Deze betreffen de volgende aspecten: (1) veranderingen in meetmethoden, voorbehandeling, detectielimieten en eenheden tijdens de afgelopen 110 jaar; (2) het voorkomen van diverse typen van kortsluitstroming, met name naar het afgepompte pakket via lekkende kleiproppen, binnen het afgepompte pakket via putfilter en omstorting tijdens stilstand en door lekkende kleppen in transportleidingen nabij pompputten; (3) interactie van water met putmaterialen, leidend tot abnormaal hoge concentraties van o.a. koper, PAK en Pb; (4) adaptaties van een puttenveld aan bedreigende omstandigheden, door b.v. slechte putten te sluiten, uit te breiden waar de kwaliteit goed is, overschakeling op kunstmatige infiltratie of oeverfiltratie, ondergrondse ontijzering, verandering van onttrekkingsvolume e.d; en (5) de menging van grondwater met verschillende samenstelling, herkomst en ouderdom.

Voor laatstgenoemde aspecten worden 2 oplossingen geboden. De herkomst van het water kan m.b.v. (semi)natuurlijke tracers worden vastgesteld. Getoond wordt hoe dit met de zware, stabiele isotopen van water ( $^2\text{H}$  en  $^{18}\text{O}$ ) werkt bij het kwantificeren van de mengverhouding van Rijn-oeverfiltraat met normaal grondwater. Meer in detail komt herkomstbepaling terug in Hoofdstuk 4.

De tweede oplossing zit in de presentatie van een nieuwe methode ter bepaling van de responscurve (cumulatieve reistijdverdeling). Deze methode gaat uit van een analytische hydrologische berekening op basis van onder andere, de diepteligging van de putfilters. Het resultaat ervan wordt vervolgens hydrochemisch gecorrigeerd op basis van een enkele tritium analyse van het ruwe water in jaar X en een bekende tritium inputfunctie voor de aquifer. Het resultaat is een aanzienlijk betere voorspelling van het percentage jong, tritiumhoudend water (geïnfiltreerd na 1953). Deze methode is tevens bruikbaar ter validatie/calibratie van responscurves die met 3D hydrologische modellen zijn verkregen.

Aan de hand van voorbeelden wordt getoond dat (a) puttenvelden een zeer welkome aanvulling vormen op het relatief ondiepe Landelijk Meetnet Grondwaterkwaliteit; (b) puttenveldadaptaties een zeer sterke invloed uitoefenen op trends, en (c) natuurlijke achtergronden van de diepere grondwaterkwaliteit achterhaald kunnen worden door bestudering van de trends. Trends en natuurlijke achtergronden zijn nader onderzocht in Hoofdstuk 6.

### **Hoofdstuk 3: HyCA, de alles-in-1 benadering voor hydrochemische analyse van waterkwaliteitsgegevens.**

In dit hoofdstuk wordt HyCA (acronym voor HYdro-Chemische Analyse) gepresenteerd. Het betreft een nieuw computerprogramma voor efficiënte hydrochemische analyse in 4D (x, y, z, t) van grote databestanden met waterkwaliteitsanalyses. HyCA is primair ontwikkeld in het kader van voorliggend promotie-onderzoek omdat daarin een zeer groot databestand opgebouwd, gecontroleerd, geanalyseerd en geïnterpreteerd diende te worden, namelijk het databestand met vrijwel alle analyse-resultaten van het ruwe water van de Nederlandse bronnen voor de openbare drinkwatervoorziening. Daarbij lag het accent op de anorganische chemie en op puttenvelden waar grondwater wordt onttrokken. Niettemin zijn ook de onttrekkingspunten van oppervlaktewater meegenomen en is HyCA zodanig ontworpen dat ook enkele duizenden andere kwaliteitsparameters, waaronder organische microverontreinigingen, micro-organismen, en radionucliden een solide plaats in de database innemen. Het programma is natuurlijk ook toepasbaar gemaakt voor alle mogelijke watersoorten op welke wijze dan ook bemonsterd. Daarmee is het een algemeen bruikbaar computer-gereedschap geworden, dat inmiddels op veel fronten dankbaar wordt ingezet.

In hoofdstuk 3 wordt uiteengezet waaruit HyCA is opgebouwd, waarin het afwijkt van enigszins vergelijkbare programma's, en wat het allemaal kan op het vlak van data management, data presentatie (incl. visualisatie) en data interpretatie.

HyCA boogt op Matlab (maar draait los daarvan; geen licentie vereist), basisfaciliteiten uit Menyanthes, CHEMCAL en PHREEQC-2 (geen licenties vereist) en vele nieuwe functies. Een supersnelle database accepteert vrijwel alle invoer (o.a. ASCII, Excel, DINO en DAWACO). Allerhande selecties, berekeningen en plots vergen slechts enkele muisklikken.

HyCA is geschikt voor iedereen die met waterkwaliteitsgegevens te maken heeft, op elk niveau. Het levert antwoord op vragen over betrouwbaarheid, controles, mineraalevenwichten, watertypen, verontreinigingsgraad, redoxniveau en produceert tabellen, kaarten, profielen, plots enzovoort.

Nieuwe en bestaande data-analysetechnieken zijn zodanig in een enkel softwarepakket bijeengebracht, dat tijdrovende datamanipulaties tot het minimum beperkt blijven en slechts enkele muisklikjes nodig zijn voor uiteenlopende uitwerkingen die de data-analyse vergemakkelijken. Deze integratie van mogelijkheden leidt tot een extreem snelle visuele screening van de database, en tot

een uiterst snelle productie van kaarten en plots. Daarin en in de beschikbaarheid van onderdelen van de hydrochemische facies analyse onderscheidt HyCA zich van alternatieve commerciële programma's zoals Aquachem. Zonder HyCA zou de inhoud van dit proefschrift er overigens totaal anders hebben uitgezien!

### **Hoofdstuk 4: Hydrochemische typologie van puttenvelden**

Nederlandse puttenvelden zijn in het verleden ingedeeld op basis van het aquifertype (freatisch, semispanningspakket, kalksteen) en soort voeding (neerslag, kunstmatig infiltraat of oeverinfiltraat). In deze bijdrage is een nieuwe internationale typologie voor puttenvelden ontworpen die voortborduurde op de hydrochemische faciesanalyse van Stuyfzand (1993). De indeling is gebaseerd op het type waterlichaam (hydrosom) waaraan onttrokken wordt, en de hydrochemische facies daarbinnen, die de waterkwaliteit van het puttenveld op basis van specifieke kenmerken nader typeert.

Het type waterlichaam, d.w.z. de herkomst, wordt bepaald aan de hand van geomorfologische en potentiometrische kaarten in combinatie met (semi)natuurlijke tracers. Bij voorkeur worden meerdere tracers beschouwd (multitracing), opdat de herkomstbepaling aan zekerheid wint. Daarbij dient het onderscheidend vermogen van de verschillende tracers (zoals Cl, <sup>18</sup>O, Cl/Br, EGV, Mg, Mo, B) tussen b.v. geïnfiltreerd Rijnwater (R) en gebiedseigen grondwater (G) te worden gekwantificeerd op basis van metingen aan 100% R en 100% G. Dit gebeurt door een nieuw kengetal: de absolute waarde van het verschil in gemiddelde waarden gedeeld door de wortel van het product van beide standaardafwijkingen. Ter bepaling van de mengverhouding van R en G worden dan de geschikte tracers (met voldoende onderscheidend vermogen) gewogen gemiddeld naar de score op onderscheidend vermogen.

De hydrochemische facies wordt bepaald door een voor puttenvelden aangepaste combinatie van drie indices, namelijk van de ouderdom, redoxtoestand en alkaliniteit. De ouderdomsindex is gebaseerd op het percentage jong water (%Y), dat gedefinieerd is als geïnfiltreerd na 1953 in verband met verhoogde tritiumactiviteit sedertdien. Het %Y volgt uit de berekende responscurve (zie Hoofdstuk 2), en indiceert de kans op recente verontreinigingen. De redoxindex bepaalt de oxidatie of reductie toestand van water, en daarmee de kans op (a) (bio)degradatie van vele organische verontreinigingen, (b) (re)mobilisatie, precipitatie of afbraak van anorganische verontreinigingen, en (c) toxiciteit van bepaalde verbindingen. De redoxindex is vastgesteld op basis van alle redoxgevoelige

hoofdcomponenten van water ( $O_2$ ,  $NO_3$ ,  $SO_4$ , Fe, Mn,  $NH_4$ ,  $H_2S$  en  $CH_4$ ).

De alkaliniteitsindex, die in de Nederlandse situatie voornamelijk op de concentratie  $HCO_3$  boogt, geeft de mate van reactie van water met kalk en organische stof aan.

Genoemde 3 faciesparameters worden tevens gebruikt om de intrinsieke kwetsbaarheid van puttenvelden te kwantificeren (zie Hoofdstuk 5). Daartoe is de redoxindex echter verder verfijnd.

Met de aldus gedefinieerde hydrochemische typologie zijn alle 206, in 2008 actieve puttenvelden ingedeeld. Dit resulteerde in het onderscheiden van 11 waterlichamen en 11 faciesparameters. De waterlichamen zijn zoveel mogelijk gekozen in overeenstemming met de nationale KRW-indeling: Noordelijk, Oostelijk, Bentheimer zandsteen, Centraal, Zuidelijk, Vlaanderen, West, Kustduinen, Kalksteen, Kunstmatig infiltraat (subtypen Rijn, Maas, IJsselmeer, overig) en Oeverinfiltraat (subtypen Rijn, Maas, overig). De faciesparameters betreffen: jong, middelbaar en oud; (sub)oxisch, anoxisch, diep anoxisch en gemengd; en zeer lage, lage, matige en hoge alkaliniteit.

Vervolgens zijn de resultaten van indeling gepresenteerd middels een kartering in bovenaanzicht met 3 profielen en met een heldere toelichting van patronen en processen voor elk waterlichaam. De resultaten bieden ondersteuning bij het voorspellen van de kwetsbaarheid van winningen (zie Hoofdstuk 5) en het optimaliseren van monitoringsystemen van de grondwaterkwaliteit. Het voorkomen van bepaalde verontreinigingen hangt namelijk sterk af van het type grondwaterlichaam en de hydrochemische facies. De kaarten faciliteren de communicatie tussen onderzoekers, waterbeheerders en politici, en helpen bij het oplossen van complexe grondwaterbeheerproblemen op schalen variërend van een enkele put, puttenveld of regio tot nationale of Europese schaal. De hydrochemische typologie van puttenvelden is tevens toepasbaar op waarnemingsputten.

### **Hoofdstuk 5: Kwantificering van de kwetsbaarheid van puttenvelden**

Een nieuwe methode ter kwantificering van de intrinsieke kwetsbaarheid (VIP) van puttenvelden (voor drinkwatervoorziening) en hun specifieke kwetsbaarheid ( $VIP_X$ ) voor verontreinigende stof X (hoofdbestanddeel, sporenelement of organische microverontreiniging), vormt het thema van dit hoofdstuk.

Onder intrinsieke kwetsbaarheid wordt verstaan de gevoeligheid van het winsysteem voor verontreini-

ging vanwege ongunstige systeemeigenschappen (zoals korte reistijd en gering bufferend vermogen ondergrond), onafhankelijk van het type verontreiniging en landgebruik. Wanneer puttenvelden veranderen, door uitbreiding of adaptaties t.g.v. bedreigingen, dan verandert ook VIP. VIP is dus geen 100% statische eigenschap. VIP wordt berekend uit de hydrochemische faciesparameters ouderdom, redoxniveau en alkaliniteit (zie Hoofdstuk 4), plus de fractie oppervlaktewater in het opgepompte water. Dit resulteert in een score tussen 0 voor oud, diep anoxisch grondwater met hoge alkaliniteit, en ca. 30 voor jong, (sub)oxisch, zuur grondwater. De bepaling van het redoxniveau is verder uitgewerkt t.o.v. Hoofdstuk 4, door het sulfaatreducerende milieu te verscherpen en een gemengde redoxtoestand nader onder te verdelen.

Onder specifieke kwetsbaarheid verstaan wij de gevoeligheid van het winsysteem voor verontreiniging door een specifieke stof, niet alleen vanwege ongunstige systeemeigenschappen, maar ook vanwege de belasting van het systeem met die stof. Daarbij spelen het landgebruik en gedrag van verontreiniging X in de bodem wel degelijk een rol.  $VIP_X$  is dus een veel minder statische eigenschap dan VIP.  $VIP_X$  combineert VIP met vier aspecten: de huidige concentratie van X in het opgepompte water; de mobiliteit of mobilisatiepotentie van X in het hydrogeochemisch milieu zoals vastgesteld op basis van de redoxtoestand en alkaliniteit van het ruwe water; het landgebruik binnen het intrek- of waterwingebied; en het verontreinigingsrisico voor X, zoals bepaald uit zijn concentratie in ondiep grondwater en/of in het infiltrerende oppervlaktewater.

De voorgestelde methode vereist eenvoudig en moeilijker te verkrijgen data. Relatief eenvoudig zijn: (1) de kwaliteit van ruwwater van de winning, ondiep grondwater bemonsterd via waarnemingsputten (bij voorkeur binnen het waterwin- of intrekgebied), en oppervlaktewater in geval het puttenveld bijdragen kent van kunstmatig infiltraat of oeverinfiltraat; (2) een landgebruikkaart van het waterwin- of intrekgebied; en (3) een (inter)nationale drinkwaterstandaard of anders een natuurlijk achtergrondniveau. Minder eenvoudig te verkrijgen data betreffen de leeftijdsverdeling van het opgepompte water en de fractie geïnfilteerd oppervlaktewater in het opgepompte water. Deze data kunnen geschat worden met respectievelijk de nieuwe methode ter bepaling van de responscurve (zie Hoofdstuk 2) en multitracing (zie Hoofdstuk 4).

De nationale verkenning van de intrinsieke kwetsbaarheid van 241 puttenvelden (175 single plus 33 stuks met onderverdeling in 2 deelwinningen) in Nederland in 2008 onthult dat

50% een lage VIP ( $<1$ ) scoort, 41% een middelmatige VIP (1–4), en 9% een hoge VIP (4–10). Winningen met VIP  $<1$  betreffen voornamelijk de diepere of puttenvelden in (half)afgesloten aquifers of winningen in exfiltratiezones van zeer grote hydrosomen. De zeer kwetsbare puttenvelden hebben ondiepe putfilters en onttrekken uit verzuurde, freatische zandaquifers, (sub)oxische kustduinen met kunstmatige infiltratie, (sub)oxische oeverfiltratiesystemen of oxische kalksteen.

De nationale verkenning van de specifieke kwetsbaarheid van de 241 puttenvelden, t.a.v. Cl, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, Al, As, Ni, bentazon, carbendazim en MCP (mecoprop), leverde o.a. relatief hoge VIP<sub>x</sub>-waarden voor Cl en bentazon, die zich conservatief gedragen in de bodem. Puttenvelden die ondiep grondwater onttrekken in gebieden met hoge dichtheid aan intensieve landbouw, scoren de hoogste kwetsbaarheid voor bentazon. Hoge kwetsbaarheden voor Al en Ni komen voor in gebieden met intensieve landbouw en bos, en met lage alkaliniteit van het grondwater.

VIP en VIP<sub>x</sub> zijn in principe niet gebaseerd op locatiespecifieke hydrologische of geochemische parameters, maar uitsluitend op de gemeten waterkwaliteit. Dat maakt de methode robuust, objectief en overal toepasbaar. De methode is vastgelegd in een eenvoudig computeralgoritme, dat makkelijk gewijzigd kan worden, b.v. om de normalisatie op drinkwaternormen en de typen landgebruik te veranderen.

### **Hoofdstuk 6: Natuurlijke achtergrond en trends van de waterkwaliteit van puttenvelden**

In dit hoofdstuk worden hydrochemische data van puttenvelden uit de periode 1898-2008 gebruikt om uit tijdreeksen de natuurlijke achtergrondwaarden van en trendmatige ontwikkelingen in de ruwwaterkwaliteit te destilleren voor puttenvelden met voldoende gegevens. Het betreft kwaliteitsparameters met een voldoende lang datarecord die bovendien gidsparameters vormen voor specifieke milieuthema's: Cl (algemene verontreiniging, verzilting in het bijzonder), NO<sub>3</sub> (vermesting), SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub> en totale hardheid (verzuring of opharding), eventueel aangevuld met EGV, pH, Na, Fe, Mn en SiO<sub>2</sub>.

Natuurlijke achtergrondwaarden konden worden ontleend aan de tijdreeksen vóór 1940 indien zij gedurende de eerste zes jaar van onttrekking geen trend vertoonden. De filosofie hierachter is dat puttenvelden gedurende de eerste zes jaar zelden veranderingen ondergaan en dat de algemene milieuverontreiniging binnen en in de omgeving van waterwingebieden pas na 1940 stevige vormen begon aan te nemen.

Trends zijn alleen vastgesteld voor de periode 1960-2005, voor die winningen die in deze periode actief waren. Dit om een homogene populatie en periode te verkrijgen. Daarbij zijn onderscheiden: sterk, matig en zwak stijgende trends, dito dalende trends, geen trend, convexe en concave trendomkering (resp. van stijgend naar dalend; en van dalend naar stijgend). Duidelijke convexe trendomkeringen zijn vastgesteld bij puttenvelden die een significante fractie oppervlaktewater uit de Rijn winnen, via hetzij kunstmatige infiltratie, hetzij oeverfiltratie. Deze omkering is vooral te danken aan de vele saneringsmaatregelen in het hele stroomgebied van de Rijn. Andere trendomkeringen zijn reeds waargenomen in ondiepe grondwateren, zoals dalende SO<sub>4</sub> concentraties dankzij een afnemende atmosferische SO<sub>4</sub> input sinds begin jaren 70 en een reductie van NO<sub>3</sub> concentraties vanwege verbeterde landbouwkundige praktijken. Deze verbeteringen manifesteren zich echter in een zeer beperkt aantal ondiepe puttenvelden, omdat de meeste puttenvelden langere reistijden en meer menging met ouder grondwater kennen.

Op basis van de waargenomen trends zijn zogenaamde trendbundels onderscheiden, d.w.z. combinaties van trends in meerdere kwaliteitsparameters die in verband te brengen zijn met een bepaalde antropogene beïnvloeding. Het betreft de volgende typen trendbundels met als trefwoorden: Oppervlaktewater gedomineerd; met verzuring door atmosferische depositie; beïnvloed door landbouw boven een kalkhoudende aquifer met pyriet; beïnvloed door landbouw boven een kalkhoudende aquifer zonder pyriet; beïnvloed door verzilting; zonder trend; en overig.

Een genormaliseerde concentratieveranderingsindex (NCC) is geïntroduceerd om concentratieveranderingen ten opzichte van de natuurlijke achtergrond dimensieloos te kunnen kwantificeren en in beeld te kunnen brengen.

Tenslotte is een eenvoudige methode gepresenteerd om natuurlijke achtergrondconcentraties op te schalen van individuele puttenvelden naar nationale grondwaterlichamen, met onderscheid tussen hydrochemische zones op basis van de Hydrochemische Systeemanalyse zoals gepresenteerd in hoofdstuk 4. De resultaten ten aanzien van natuurlijke achtergrondconcentraties, trends van gidsparameters, trendbundels en de genormaliseerde concentratieveranderingsindex, zijn op nationale kaarten van Nederland weergegeven.